

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 19/08 C07C 17/20		(45) 공고일자 (11) 공고번호 (24) 등록일자	1997년01월09일 특1997-0000398 1997년01월09일
(21) 출원번호	특1994-0001484	(65) 공개번호	특1994-0018341
(22) 출원일자	1994년01월27일	(43) 공개일자	1994년08월16일
(30) 우선권주장	93 00780 1993년01월27일 프랑스(FR)		
(73) 특허권자	엘프 아토켄 에스.에이. 장 르블랑제		
(72) 발명자	프랑스공화국 92800 뿌또 라 데팡스 10 꾸르 미슐레 4 에 8 베르나르 슈미날 프랑스공화국 69530 브리냐 오를리에나 라 리비에르 에릭 라크르와 프랑스공화국 69008 리용 뤼 라엔네 52 앙드레 랑 프랑스공화국 69390 베르네송 도멘느 드 라 에뜨레		
(74) 대리인	박해선		

심사관 : 김영우 (책자공보 제4778호)

(54) 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로에탄 및 펜타플루오로에탄의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로에탄 및 펜타플루오로에탄의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로에탄(F124) 및 펜타플루오로에탄(F125)의 연속 제조방법, 보다 상세하게는 촉매 존재하에 불화 수소산을 사용한 1,1,1-트리플루오로-2,2-디클로로에탄(F123)의 기상 불화에 의해 이들 두 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

화합물 F124 및 F125은 에어로졸(포사약) 분야에서 퍼클로로플루오로카본류(CFC류)의 대체물로 사용될 수 있으므로 냉각상태로 그의 고효율적인 공업적 생산방법에 대해 연구되고 있다.

특허 US 4,766,260은 F125 형성을 최소화 하기 위해 기상에서 과할로겐화 올레핀의 불화 수소화에 의한 화합물 F123 및 F124의 합성법을 기재하고 있다. 그 실시예 13(컬럼6)에는 촉매 $\text{CrCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 테트라클로로에틸렌의 불화가 기재되어 있으며 ; 온도 350°C , 긴 접촉시간(60초) 및 높은 $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ 몰비(6/1)에도 불구하고 F124 및 F125에 대한 선택도는 낮다(각각 33.3% 및 7.2%).

일본국 특허출원 공고 제72105/73호의 주제는 탄소성에 지지된 크롬(III)계 촉매(CrCl_3)의, 할로겐화 올레핀의 기상 촉매 불화용 용도이며, 그 실시예 4에는 테트라클로로에틸렌의 불화가 기재되어 있다. 역시 반응온도 400°C 및 높은 $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ 몰비(5/1)에도 불구하고 형성된 생성물의 조성은 F121($\text{CHCl}_2\text{-CFCI}_2$: 6.8%), F122($\text{CHCl}_2\text{-CCIF}_2$: 10.5%) 및 F123(82.7%)로 한정된다.

특허 US 3,258,500은 알루미늄상에 지지된 크롬 또는 매스 크롬의 기상 촉매 불화 반응용 용도를 기재하고 있다. 특히, 그 실시예17(컬럼 14)에는 테트라클로로에틸렌의 불화가 기재되어 있다. 400°C 에서 $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ 몰비 6.2/1 사용시 F123+F124+F125에 대한 선택도는 낮다(47.7%) ; 반응온도 300°C 에서 환원시에는 이 선택도가 개선되나(79.7%) 덜 불화된 생성물(F123 및 F124)쪽으로 분포가 이동된다.

특허출원EF 0,349,298호는 알루미늄상에 침착된 크롬, 코발트, 니켈 및 망간에서 선택된 금속으로 이루어진 촉매를 통한 기상 촉매 불화에 의해 화합물 F123 및 F124를 펜타할로에탄으로부터 합성 한다는 것을 기재하고 있다. 여기서 강조되고 있는 것은 한편으로는 불화 수소산에 의한 촉매의 소모 활성화(활성화 후 지지체의 90% 이상이 AlF_3 형태) 및 다른 한편으로는 반응중 F125의 최소 형성이다. 따라서, 350°C 에서 긴 접촉시간(30초)에 의한 F122의 불화를 기재하고 있는 실시예 6에서, F125에 대한 선택도는 1.1%에 불과하며 누적 선택도(F123+F124+F125)는 71.5%에 불과하다. 400°C 에서 접촉시간 30초 및 $\text{HF}/\text{F123}$ 몰비 4에 의한 $\text{NiCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 통한 F123의 기상 불화를 기재하고 있는 실시예 5에서, F125에 대한 선택도는 7.5%에 불과하다.

불소 이외의 할로겐 원자 하나 이상을 함유하는 할로겐화 지방족 탄화수소의 불화 수소산에 의한 기상 불

화에 의거한 불화 지방족 탄화수소의 제조방법은 특허 US 3,755,477의 주제이며, 여기서 촉매는 불화 수소산에 의한 하소 활성화 이전에 증기 처리된 매스 크롬 산화물이다. 그 실시예 25에서는 이런 촉매가 390℃에서 HF/F123 고몰비(9.5/1)에 의한 F123 불화용에 사용되는 것을 기재하고 있으며 ; F125 및 F124에 대한 선택도는 각각 67% 및 21%이나, 재순환 될 수 없는 클로로펜타플루오로에탄(F115)에 대한 선택도는 2.5% 역시 관찰되었다.

이런 상황하에 2개 목적 화합물(F124 및 F125)을 테트라클로로에틸렌 또는 F122의 직접 불화에 의해 양호한 선택도 및 유사한 생산도를 합성하기는 곤란해 보인다. 접촉시간이 길고 온도 및 몰비가 높아도 테트라클로로에틸렌에서 출발하여 F124, 보다 특별하게는 F125를 양호한 수율로 수득하기는 곤란해 보인다. 이들 화합물은 F122로부터 합성하기가 더 용이하나, 이 경우에는 선택도의 문제가 있다(부산물 형성이 상당하다).

특허 US 3,755,477호에서는 F123로부터 F125 합성시 고몰비(9.5) 및 고온(390℃)이 요구되어 바람직하지 못한 F115가 상당량 부수 형성됨을 보여주고 있다.

특허출원 WO 92/16482호는 불화 알루미늄상에 침착된 아연 및 또 하나의 금속 기재 촉매를 통한 펜타할로에탄, 특히 F123의 기상 불화에 의한 F124 및 F125의 제조에 관한 것이다. 긴 접촉시간(30초)에도 불구하고, 실시예에서 수득된 F123의 최선 전환도는 약 60%이며 F125에 대한 최대 선택도는 28%이다.

특허출원 FR 2,669,022호는 AlF_3 또는 불화 알루미늄상에 지지된 니켈 및 크롬 기재 촉매의, F133a($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$)의 F134a($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$)로의 특정 불화용 용도를 기재하고 있으며, 이 촉매는 F134a에 대한 선택도를 매우 양호하게 할 수 있다.

CFC류의 대체물로서 화합물 F124 및 F125의 이점의 견지에서, 그 공업적 제법은 특히 고도의 효율적인 공정, 즉 F124+F125에 대해 매우 높은 선택도, F124 및/또는 F125의 고 생산성, 부산물 형성을 최소화하면서 주산물로 F124 또는 F125 생산에 대한 제조를 필요에 따라 유도하는 고 유연성을 가능케 하는 공정을 필요로 한다.

이 목적을 달성할 수 있는 방법은 특허출원 FR 2,661,906호에 기재되어 있으며, 여기서 F123의 불화용으로는 활성 목탄상에 지지된 크롬 산화물 촉매가 추천되고 있다.

이제 이 목적은 F133a의 F134a로의 불화에 관련한 특허출원 FR 2,669,002호에 따라 Ni/Cr 혼합 촉매를 사용함으로써 달성될 수도 있다는 것이 밝혀졌다. 이런 유형의 촉매는 약 90% 이상의 F124+F125에 대한 전체 선택도를 얻을 수 있게 한다.

즉, 본 발명의 주제는 불화 알루미늄 또는 불화 알루미늄과 알루미늄의 혼합물로 구성된 지지체상에 침착된 니켈 및 크롬의 산화물, 할로겐화물 및/또는 옥시할로겐화물로 이루어진 혼합 촉매를 사용함을 특징으로 하는, 식 $\text{C}_2\text{HX}_{2-n}\text{F}_{3+n}$ (식중, X는 염소 또는 브롬원자이고, n은 0 또는 1이다)의 펜타할로에탄 하나 이상을 불화 수소산을 사용하여 기상 촉매를 불화함으로써 F124 및/또는 F125를 연속 제조하는 방법이다.

출발 펜타할로에탄은 F123 단독 또는 F123a(1,2-디클로로-1,1,2-트리플루오로에탄)와의 혼합물인 것이 바람직하다. 그러나, 바람직한 F125 제조용으로는 출발물질로 F124 자체, 그 이성질체 F124a(1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄), F123b(1,1-디클로로-1,2,2-트리플루오로에탄) 또는 이들 화합물의 혼합물을 사용할 수도 있다.

염소화 펜타할로에탄 $\text{C}_2\text{HCl}_{2-n}\text{F}_{3+n}$ 으로부터 출발하는 것이 바람직하지만, 본 발명에 따른 방법은 그의 브롬화 상동체, 예컨대 1-브로모-1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄(CF_3CHBrCl), 1,1-디브로모-2,2,2-트리플루오로에탄(CF_3CHBr_2), 1-브로모-2-클로로-1,1,2-트리플루오로에탄($\text{CF}_2\text{BrCHClF}$) 또는 1,1-디브로모-1,2,2-트리플루오로에탄($\text{CFBr}_2\text{CHF}_2$)에 적용될 수 있다.

본 발명에 따라 사용되는 촉매는 활성 알루미늄으로부터 그 자체로 공지인 방법으로 제조될 수 있다. 활성 알루미늄은 제 1 단계에서 공기(또는 질소 등의 비활성 기체) 및 불화 수소산을 사용하여 불화함으로써 불화 알루미늄 또는 불화 알루미늄과 알루미늄의 혼합물로 전환될 수 있으며, 알루미늄의 불화 알루미늄으로의 전환도는 기본적으로 알루미늄의 불화가 수행되는 온도(통상 200~450℃, 바람직하게는 250~400℃)에 좌우 된다. 이어서, 지지체는 크롬 및 니켈염의 수용액을 사용하거나 크롬산, 니켈염 및 메탄올 등의 크롬-환원제의 수용액을 사용하여 포화시킨다.

크롬산(CrO_3)이 크롬 전구체로 사용될 경우는 이 크롬은 당업자에 공지인 수단(화학 환원제, 열 환원 등)에 의해 환원될 수 있으나, 단 사용된 기술이 촉매 성질 및 그 활성을 해쳐서는 안 된다. 바람직한 화학 환원제는 메탄올이다.

크롬 및 니켈염으로는 염화물을 사용하는 것이 바람직하나, 지지체에 의해 흡수될 수 있는 양의 물에 가용성이기만 하면 옥살산염, 포름산염, 아세트산염, 질산염 및 황산염 등의 기타 염 또는 니켈 디크롬산염을 사용할 수도 있다.

본 발명에 따른 방법에 사용된 촉매는 또한 상기 크롬 및 니켈 화합물 용액에 의한 알루미늄의 직접 포화에 의해 제조될 수도 있다. 이 경우, 촉매 활성 단계중 알루미늄의 일부 이상(70% 이상)이 불화 알루미늄으로 전환된다.

본 발명에 따른 촉매 제조용 활성화 알루미늄은 시판되는 공지의 제품이다. 일반적으로는 온도 300~800℃에서 알루미늄 수화물의 하소에 의해 제조된다. 본 발명에서 사용가능한 활성화 알루미늄은 촉매 활성을 해하지 않고 나트륨을 상당량(1000ppm 이하) 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 촉매는 질량 기준으로 0.5~20%의 크롬 및 0.5~20%의 니켈, 및 바람직하게는 니켈/크롬 원자비 0.5~5, 바람직하게는 1로 각 금속 2~10%를 함유할 수 있다.

펜타할로에탄 $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$ 의 불화 반응을 촉매할 수 있기전, 본 발명에 따른 촉매는 하소되어야 한다. 즉 활성화로 알려진 종래 기술에 의해 활성의 안정한 성분으로 (반응 조건하에) 전환되어야 한다.

이 처리는 원위치에서(불화 반응기에서) 또는 활성화 조건에 잘 견디도록 고안된 적당한 장치에서 수행될 수 있다. 활성화는 통상 하기 단계를 포함한다 :

- 공기 또는 질소 존재하에 저온($100\sim 150^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $110\sim 130^{\circ}\text{C}$)에서 건조하고,
- 질소 또는 공기 존재하에 고온($250\sim 450^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$)에서 건조하고,
- 불화 수소산 및 질소의 혼합물을 사용하여 저온($180\sim 300^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 200°C)에서 불화하고, HF 함량은 온도가 300°C 를 초과하지 않도록 조절하며,
- 450°C 이하의 온도에서 질소로 희석된 불화 수소산 또는 정제 불화 수소산 증기하에 마무리한다.

이 조작중, 촉매 전구체(니켈 및 크롬 할로겐화물, 크롬산염, 니켈 디크롬산염, 크롬 산화물)는 상응하는 불화물 및/또는 옥시불화물로 전환되어 물 및/또는 염산을 방출한다.

이 활성화는 또한 이미 부분 불화된 지지체상에 포화시 또는 알루미늄을 직접 포화하여 불화시 알루미늄의 불화 증대에 기여한다. 후자의 경우는 촉매의 물성을 해하지 않으려 한다면 온도 제어를 완전히 해야 한다(알루미늄의 불화는 매우 발열 반응이다) ; 또한, 물 생성량이 상당히 커진다.

활성화 후 원소(크롬, 니켈, 불소, 알루미늄, 산소)의 화학분석 결과 본 발명에 따른 촉매의 무기 조성을 확증할 수 있다.

본 발명에 따른 방법에 따르면, HF에 의한 펜타할로에탄의 불화 반응은 $250\sim 470^{\circ}\text{C}$, 보다 특별하게는 $280\sim 410^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행될 수 있다. 그러나, F124의 선택적 합성에 대한 반응을 유도하는 것이 필요하다면 반응은 상기 범위 하부($300\sim 330^{\circ}\text{C}$)의 온도에서 수행한다 ; 대조적으로 고온은 F125의 합성을 촉진한다.

본 발명에 따른 반응의 접촉시간은 3~100초, 보다 특별하게는 5~30초일 수 있다. 그러나, F123의 전환도와 F124 및/또는 F125의 고생산도 사이의 양호한 절충을 얻기 위해서는 7~15초가 최선의 범위이다.

HF/펜타할로에탄 몰비는 $1/1\sim 20/1$, 바람직하게는 $2/1\sim 9/1$ 의 범위일 수 있다. 역시 F123의 전환도 및 형성된 생성물의 분포는 선택된 몰비에 좌우되며, 몰비 증가는 F123의 전환도 개선 및 형성된 생성물의 더 불화된 화합물(F125)쪽으로 이동을 초래한다. 그러나, 저몰비(2 미만)는 재순환될 수 없는 생성물(퍼할로에탄 및 테트라할로에탄)의 형성을 증대시킨다는 것을 주목해야 한다.

본 발명에 따른 불화 반응은 정지상 또는 유동상에서 기상 불화 반응기내에서 수행될 수 있다. 플랜트 제작용 재료는 HCl 및 HF 등의 수소산 존재하에 적합해야 한다 ; 이들은 이들 수소산을 함유하는 부식성 매질에 내성인 하스텔로이(Hastelloy) 또는 인코넬(Inconel)로부터 선택될 수 있다.

본 발명에 따른 불화 반응은 대기압 또는 대기압 이상의 압력하에 수행될 수 있다. 실용상은 반응은 통상 0~25바(상대) 영역에서 수행된다.

촉매를 오염시킬 수 있는 조작 조건하에서는 소량의 산소를 반응물과 함께 도입하는 것이 현명할 수 있다. 이 함량은 유기 반응물에 대해 0.02~5%(몰%)로 조작조건에 따라 달라질 수 있다. 이 산화제의 목적은 촉매 오염원인 중질재(heavies)와 반응하는 것이다.

본 발명에 따른 방법을 이용하면 2개의 목적하는 펜타할로에탄 F124 및 F125을 우수한 선택도(약 90%이상)로 수득할 수 있으며, 재순환될 수 없는 생성물(퍼할로에탄 및 테트라할로에탄) 및 a-이성질체의 비율이 매우 낮다. 본 발명에 따른 방법은 또한 유연성이 크며 ; F123로부터 수득된 생성물내의 F124/F125 몰비는 조작조건에 따라 $10/1\sim 1/10$ 로 달라질 수 있다. 또한, 반응을 저몰비 및 짧은 접촉시간으로 수행할 수 있어 F123의 전환도를 충족시키면서 생산성을 양호하게 얻을 수 있다.

임의로 형성된 덜 불화된 생성물(F122 : $0\sim 0.2\%$ 및 F111 : $0.1\sim 1.2\%$)을 미전환된 F123 및 F123a와 재순환시킬 수 있다. 필요에 따라서는 화합물 F124 및 F124a를 반응기에 재순환시켜 F125의 생산성을 증대시킬 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 한정하지 않으면서 설명하는 것이다.

[실시예]

A-촉매의 제조 및 활성화

공기 및 불화 수소산(공기중 산 5~10용량% 농도)을 사용하여 300°C 부근에서 유동상 Grace HSA 알루미늄의 불화에 의해 전단계에서 수득된, 중량 기준으로 73%의 불화 알루미늄 및 27%의 알루미늄을 함유하는 지지체 250ml을 회전 증발기에 넣는다. 출발 Grace HSA 알루미늄은 하기 물리화학적 특성을 갖는다 :

- 형태 : 직경 $1\sim 2\text{mm}$ 의 구슬
- BET 표면적 : $220\text{m}^2/\text{g}$
- 공극 부피 : $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ (공극 반경 $4\text{nm}\sim 63\mu\text{m}$)
- 나트륨 함량 : 600ppm

또한, 2개의 별도의 수용액을 제조한다 :

(a)크롬산 무수물 25g, 니켈 클로라이드 6 수화물 58g 및 물 40g을 함유하는, 니켈 클로라이드가 첨가된 크롬 용액.

(b)메탄올 35g 및 물 30g을 함유하는 메탄올 용액.

이들 두 용액의 혼합물을 실온에서 대기압하에 약 45분간에 걸쳐 지지체상에 교반하에 도입한다. 이어서, 촉매를 질소기류하에 유동상에서 110℃ 부근에서 4시간 건조시킨다.

건조 촉매 100ml(77.5g)을 내경 27mm의 인코널제 관형 반응기에 충전시키고 질소기류하에 대기압에서 120℃로 승온시킨다. 이 처리를 약 10시간 유지한 후 질소를 불화수소산으로 점차 대체시키고, 온도 증가량이 95℃를 초과하지 않도록 주의하여 HF/N₂ 몰비가 50/50로 되면 300℃로 승온시킨다.

발열 피크가 사라진 후, 정제 불화 수소산(1몰/시간) 기류하에 6시간 350℃로 승온시킨다.

촉매성 시험 시작전 질소기류하에 촉매를 최종 정화한다. 이렇게 건조 활성화된 촉매의 특성은 다음과 같다 :

- 화학 조성(중량 기준)

- 불소 : 58.5%
- 알루미늄 : 25.1%
- 니켈 : 6.8%
- 크롬 : 5.6%
- 산소 : 4%

- 물성

- BET 표면적 : 15.1m²/g
- 반경 4nm~63μm의 공극 부피 : 0.382cm³/g
- 반경 4nm 초과 공극 부피 : 18m²/g

B-F123의 불화

F123의 불화시 촉매 행동을 하기 표 1에 나타난 조작조건하에 산소를 첨가하지 않고 대기압에서 시험하고 그 결과를 표 1에 나타낸다.

사용된 F123은 주로 F123(96.1%)로 구성된 조 생성물이며, 기타 화합물은 F123a(3.6%), F123b(0.1% 미만) 및 F113(약 0.1%)이다.

[표 1]

시험 번호	B1	B2
조작조건 :		
- 온도(℃)	350	300
- HF/F123 몰비	5.5	2.9
- 접촉시간(s)	9.8	10.9
- 촉매 시효(h)	41	81
결과 :		
- F123의 전체 전환도(%)	81.6	44.2
- 선택도(몰%) :		
F125	56.7	10.7
F124	42.2	87.1
F124a	0.1	0.2
F123a	0.1	0.2
F133a	0.3	미량
F115	0.2	0
F114+F114a(C ₂ F ₄ Cl ₂)	0.3	0.1
F1111(CFCl=CCl ₂)	0.1	미량

C-F124의 불화

F124의 불화시 동일 촉매의 행동을 하기 표 2에 나타난 조작조건하에 산소를 첨가 하지 않고 대기압하에 시험하고 그 결과를 표 2에 나타낸다. 출발 F124은 F124a 이성질체 0.9%를 함유한다.

[표 2]

시험 번호	C1	C2
조작조건 :		
- 온도(℃)	350	300
- HF/F123 몰비	3	2.9
- 접촉시간(s)	13.1	10.2
- 촉매 시효(h)	30	75
결과 :		
- F123의 전체 전환도(%)	86.7	89.7
- 선택도(몰%) :		
F125	91.1	89.8
F124a	0.2	0.3
F123	7.4	5.4
F123a	미량	미량
F133a	0.5	1.3
F115	0.3	1.3
F114+F114a(C ₂ F ₄ Cl ₂)	0.3	0.6
F1111(CFCl=CCl ₂)	0.1	0.3
F1110(CCl ₂ =CCl ₂)	0.1	0.3

(57) 청구의 범위

청구항 1

불화 알루미늄 또는 불화 알루미늄과 알루미늄의 혼합물로 구성된 지지체상에 침착된 니켈 및 크롬의 산화물, 할로겐화물, 옥시할로겐화물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 혼합 촉매를 사용함을 특징으로 하는, 식 $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$ (식중, X는 염소 또는 브롬원자이고, n은 0 또는 1이다)의 펜타할로에탄 하나 이상을 불화 수소산을 사용하여 기상 촉매 불화함으로써 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로에탄, 펜타플루오로에탄 또는 그 모두를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 촉매중의 니켈 및 크롬의 함량이 중량 기준으로 각 금속에 대해 0.5-20%이고, 니켈/크롬 원자비가 0.5-5인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 함량이 각 금속에 대해 2-10%인 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서, 불화 수소산 및 펜타할로에탄을 HF/펜타할로에탄 몰비 1/1-20/1로 3-100초간 250-470℃에서 접촉시키는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 몰비가 2/1-9/1이고, 접촉시간이 5-30초이며, 온도가 280-410℃인 방법.

청구항 6

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 5 항중 어느 한 항에 있어서, 출발 펜타할로에탄이 1,1,1-트리플루오로-2,2-디클로로에탄, 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로에탄, 또는 그 모두인 방법.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 5 항중 어느 한 항에 있어서, 압력 0-25바(상대)에서 수행되는 방법.

청구항 8

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 5 항중 어느 한 항에 있어서, 반응이 산소 존재하에 수행되는 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서, 니켈/크롬 원자비가 1인 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서, 접촉시간이 7-15초인 방법.

청구항 11

제 4 항에 있어서, 출발 펜타할로에탄이 1,1,1-트리플루오로-2,2-디클로로에탄, 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로에탄, 또는 그 모두인 방법.

청구항 12

제 4 항에 있어서, 압력 0-25바(상대)에서 수행되는 방법.

청구항 13

제 6 항에 있어서, 압력 0-25바(상대)에서 수행되는 방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항 있어서, 대기압에서 수행되는 방법.

청구항 15

제 7 항에 있어서, 대기압에서 수행되는 방법.

청구항 16

제 4 항에 있어서, 반응이 산소 존재하에 수행되는 방법.

청구항 17

제 6 항에 있어서, 반응이 산소 존재하에 수행되는 방법.

청구항 18

제 7 항에 있어서, 반응이 산소 존재하에 수행되는 방법.